

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-179123

(43) 公開日 平成8年(1996)7月12日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 2 B 5/26

5/28

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平6-322967

(22) 出願日 平成6年(1994)12月26日

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 倉崎 庄一

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 松永 忠典

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(54) 【発明の名称】 ハードコート膜

(57) 【要約】

【構成】 下記A成分およびB成分を含む組成物の硬化物からなることを特徴とするハードコート膜。

A. 多官能アクリレート

B. 酸化アンチモン、酸化錫、インジウム錫混合酸化物、酸化セリウム、チタニアおよびジルコニアから選ばれる無機酸化物微粒子の一種以上

【効果】 本発明のハードコート膜は、以下の効果を有する。

(1) 屈折率が高く、かつ耐摩擦特性に優れる。

(2) 屈折率が同程度の基板に塗布した場合、反射干渉縞が生じず、光学用途に好適に用いられる。

(3) 光硬化により、短時間で架橋が可能であり、生産性に優れる。

## 【特許請求の範囲】

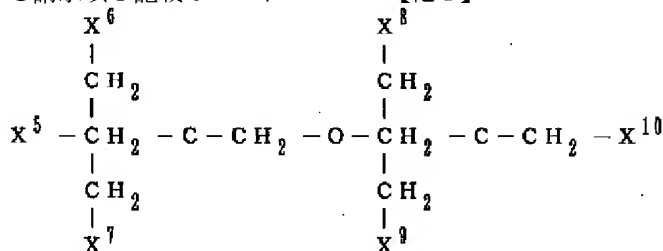
【請求項 1】 下記 A 成分および B 成分を含む組成物の硬化物からなることを特徴とするハードコート膜。

A. 多官能アクリレート

B. 酸化アンチモン、酸化錫、インジウム錫混合酸化物、酸化セリウム、チタニアおよびジルコニアから選ばれる無機酸化物微粒子の一種以上

【請求項 2】 該多官能アクリレートが、光重合性官能基を有することを特徴とする請求項 1 記載のハードコート膜。

【請求項 3】 該硬化物の屈折率が 1.53 以上、1.68 以下であることを特徴とする請求項 1 記載のハードコ\*



(式中、 $\text{X}^5$ 、 $\text{X}^6$ 、 $\text{X}^7$ 、 $\text{X}^8$ 、 $\text{X}^9$ 、 $\text{X}^{10}$  のうち少なくとも 3 個は  $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COO} -$  基で、残りは  $\text{OH} -$  基である。)

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、高屈折率、かつ耐摩耗性、透明性、耐薬品性などに優れたハードコート膜に関する。透明性を要求されるプラスチックシート、プラスチックフィルム等として好適に適用され、例えば、陰極線管 (CRT)、フラットディスプレイ、カバーケースなどの前面カバー、光学用レンズ、眼鏡用レンズ、ウインドウシールド、ライトカバー、ヘルメットシールドなどに広く利用される。

## 【0002】

【従来の技術】 プラスチック成形品は、ガラス製品に比較して軽量で耐衝撃性に優れている他、安価で成形加工が容易であるという種々の利点を有しており、各種前面パネル、光学関連用途等に広く利用されている。しかし、これらの成形物品はその表面の耐摩耗性が不十分なため、表面に損傷による欠点を有していた。

【0003】 これらの欠点を解消するため、従来より熱硬化性架橋被覆物品あるいは光重合制被覆物品などの多くの提案がなされている。例えば、特開昭62-89902号公報において、有機シラン化合物、多官能エポキシ、酸化アンチモン微粒子からなる熱硬化性架橋被覆物品が提案されている。しかしながら耐摩耗性を満足させる場合にはあまり屈折率が向上せず、また、硬化完了に多くの時間を要した。

【0004】 また、高屈折率を有する熱硬化性物品については、特公平 2-12489 号公報にハロゲン置換芳

\*ート膜。

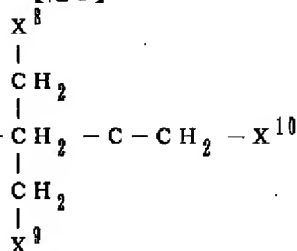
【請求項 4】 該無機酸化物を 5~50 重量%含むことを特徴とする請求項 3 記載のハードコート膜。

【請求項 5】 該硬化物の屈折率が 1.68 以上、1.80 以下であることを特徴とする請求項 1 記載のハードコート膜。

【請求項 6】 該無機酸化物を 50~80 重量%含むことを特徴とする請求項 5 記載のハードコート膜。

【請求項 7】 該多官能アクリレートが、式 (I) で示される単量体であることを特徴とする請求項 1 記載のハードコート膜。

## 【化 1】



香環を有する (メタ) アクリルモノマーと多官能イソシアネートとを反応させたウレタン化 (メタ) アクリルモノマーをビニル重合して得られる重合体からなる高屈折率レンズ用の樹脂が提案されている。この方法は高い屈折率が得られるものの耐摩耗性が不十分であった。

【0005】 一方光重合性架橋被覆物品については、例えば、特開昭62-169833 号公報によればジペンタエリスリトールのポリアクリレートからなる光硬化単量体が提案されている。この方法は短時間で高硬度の被覆物が得られるものの、屈折率は 1.55 以下であり、ポリカーボネート、ポリエステルカーボネートあるいはポリエチレンテレフタレート、ポリ 1,4-シクロヘキサジメチレンテレフタレートなどの屈折率の高い基板に被覆した場合には干渉縞が生じ、高解像度を要する光学用品には不適當である。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 以上のとおり、従来技術においては、高屈折率、耐摩耗性を有し、かつ短時間で架橋硬化させる組成物がなく、本願発明においては、かかる従来技術の欠点を解消することを目的とする。すなわち、本発明は高屈折率であり、かつ耐摩耗性に優れ、さらには短時間で架橋硬化が可能なハードコート膜を提供することを目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明は上記目的を達成するために下記の構成を有する。

【0008】 「下記 A 成分および B 成分を含む組成物の硬化物からなることを特徴とするハードコート膜。

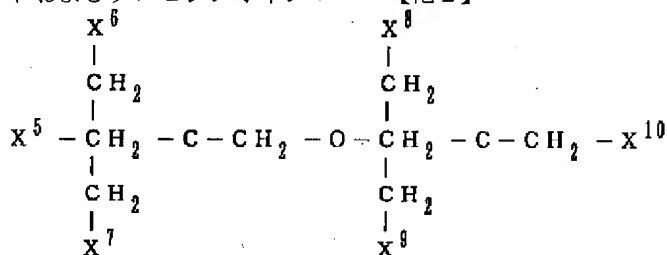
【0009】 A. 多官能アクリレート

B. 酸化アンチモン、酸化錫、インジウム錫混合酸化

物、酸化セリウム、チタニアおよびジルコニアから選ばれる無機酸化物微粒子の一種以上」

本発明で使用するA成分の多官能アクリレートとは、一分子に2個以上の官能基を有するアクリレートであれば用いることができるが、かかる官能基としては、光重合性、電子線、放射線などの活性エネルギー線硬化性、熱硬化性のものが用いられ、中でも、硬化効率が良好、装置が安価な点などから、光重合性官能基が好ましく用いられる。光重合性官能基としては、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、ビニル基、スチリル基、アリル基など不飽和の重合性官能基などが上げられるが、中でも、取扱い易さ、透明性、酸素阻害を受け難いなどの点でアクリロイルオキシ基が好適に用いられる。具体的なアクリレートとしては、例えば次のものが用いられる。

【0010】ネオペンチルグリコールアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレートなどのアルキレングリコールのアクリル酸ジエステル類、トリエチレングリコールジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレートなどのポリオキシアルキレングリコールのアクリル酸ジエステル類、ペンタエリスリトールジアクリレート等の多価アルコールのアクリル酸ジエステル類、2-2'ビス{4-(アクリロキシ・ジエトキシ)フェニル}プロパン、2-2'ビス{4-(アクリロキシ・ポリプロポキシ)フェニル}プロパンなどのエチレンオキシドおよびプロピレンオキシド\*



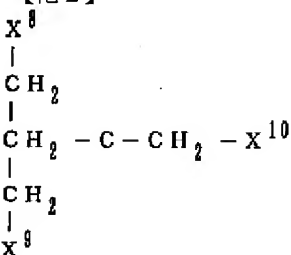
(式中、 $\text{X}^5$ 、 $\text{X}^6$ 、 $\text{X}^7$ 、 $\text{X}^8$ 、 $\text{X}^9$ 、 $\text{X}^{10}$ のうち少なくとも3個は $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COO}$ -基で、残りは $\text{OH}$ -基である。)

本発明のA成分としては、前記必須成分の他に、より屈折率を高めるなど調整の目的で、ベンゼン環を有する高屈折率単官能アクリレートを、好適に用いることができる。これらのモノマーや、オリゴマの代表的なものとしては、フェノキシエチルアクリレート、フェノキシポリエチレングリコールアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、2-アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシエチルフタル酸、2-アクリロイルオキシエチルフタル酸など、あるいはこれらの一塩素、臭素などのハロゲン核置換物などを例示する

\*ド付加物のアクリル酸ジエステル類を上げることができる。さらにはエポキシアクリレート類、ウレタンアクリレート類、ポリエステルアクリレート類についても、塗液の溶解性、被膜の透明性などを考慮の上、任意に配合することができる。上記多官能アクリートよりも、より、屈折率と硬度とのバランスに優れたモノマーとするためには、下記に掲げる1分子中に3個以上のアクリロイルオキシを有する単量体が好適に用いられる。具体的には、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、ペンタグリセロールトリアクリレート、(ジ)ペンタエリスリトールトリアクリレート、(ジ)ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、トノペンタエリスリトールトリアクリレート、トリペンタエリスリトールテトラトリアクリレート、トリペンタエリスリトールヘキサトリアクリレートなどが上げられる。中でも、多価アルコールの水酸基の3個以上が、アクリル酸エステルになっているものがより好ましく用いられ、特に下記一般式(1)で示される1分子中に3個以上のアルコール性水酸基を有する(ジ)ペンタエリスリトールトリアクリレート、(ジ)ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートなどが特に空気中での光架橋の重合活性が優れ、十分な硬化被膜を得ることができる。

【0011】

【化2】



ことができる。

【0012】本発明においてB成分で用いる無機酸化物微粒子の塗膜中に含有される状態としては、塗膜状態で透明性を損わないのであれば特に限定されないが、作業性、透明性付与の点から特に好ましい例としては、コロイド状に分散したゾルが上げられる。具体的には、酸化アンチモン、酸化錫、インジウム錫混合酸化物、酸化セリウム、チタニアおよびジルコニアから選ばれる1種以上が用いられる。さらには、A成分との相溶性、分散性や光開始剤、増感剤などの溶解性の観点から水ゾルよりもアルコールゾル、ジメチルフォルムアミド、ジメチルアセトアミド、セロソルブゾルなどの極性溶媒のゾルを好適に用いることができる。特に好ましいゾルとし

ては、酸化アンチモン、酸化錫、チタニアのゾルを上げることができる。

【0013】無機酸化物微粒子としては、平均粒子径1～200nmのものが好適に使用されるが、さらに好ましくは5～100nmの粒子径のものが用いられる。平均粒子径が200nmを越えるものは、生成被膜の透明性を低下させる傾向があり、厚膜化が困難になる傾向がある。また、微粒子の分散性を改良するための各種の界面活性剤やアミンを添加することも好ましい。さらに、2種以上の無機酸化物微粒子を併用して使用すること

も何等問題はない。

【0014】本発明におけるA成分とB成分の配合比率は、特に限定されるものではないが、透明性を損わない範囲で適宜選択することができる。また、基材の屈折率との差を小さくする方向で、B成分の配合比を考慮することが好ましく、その差を0.03以内とすることが好ましく。例えば、基材がポリカーボネートである場合、無機酸化物の配合比率は、被膜中5～50重量%であることが好ましく、また、塗膜の屈折率は、1.53以上、1.68以下であることが好ましい。5重量%未満では、屈折率、硬度ともに改善効果が小さく、50重量%を越えると、光学特性が低下する傾向がある。

【0015】また、反射防止膜を目的としたより高屈折の塗布膜を得るためには、無機酸化物の配合比率は50～80重量%であることが好ましく、また、その屈折率としては1.68以上、1.80以下であることが好ましい。この適用波長λでの光学的膜厚が1/4λの整数倍の薄膜を塗布することにより好適に形成することができる。50重量%未満では、反射防止効果が低く、80重量%を越えると、被膜の均一性が低下し、密着性が悪くなる。

【0016】本発明においては重合開始剤として、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ケタール類、アントラキノン類、チオキサントン類、アゾ化合物、過酸化物類、2,3-ジアルキルジオン化合物類、ジスルフィド化合物類、チウラム化合物類、フルオロアミン化合物などが用いられる。光重合開始剤の具体例としては、次のものが上げられる。

【0017】2,2'-ジエトキシアセトフェノン、p-ジメチルアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、1-ヒドロキシジメチルフェニルケトン、2-メチル-4'-メチルチオ-2-モリホリノプロピオフェノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モリホリノフェニル)-ブタノン1などのアセトフェノン類、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンジルジメチルレタールなどのベンゾイン類、ベンゾフェノン、2,4'-ジクロロベンゾフェノン、4,4'-ジクロロベンゾフェノン、p-クロロベンゾフェノンなどのベンゾフェノン類、2,4,6-トリメ

チルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、アントラキノン類、チオキサントン類などがある。これらの光重合開始剤は単独で用いてもよいし、2種以上組み合わせたり、共融混合物であってもよい。光重合開始剤の使用量は重合性単量体組成物100重量部に対して0.2～10重量部が好ましい。前記光重合に必要な光源としては、低圧、高圧、超高圧の各種水銀ランプやケミカルランプ、メタルハイドランプなどが使用可能である。中でも照射効率が良好なことから高圧水銀ランプが好適に用いられる。

【0018】本発明における組成物は、必要に応じて組成物を加熱して、ウレタン化アクリルモノマーの合成を促進したり、含有低揮発分を除去することも可能である。また、光重合の後に加熱して、熱硬化を加味することも、より硬化を進行させることから好適に行うことができる。

【0019】本発明における組成物には、均一な溶液状態を作るため、あるいは塗布性能の向上などを目的として、本発明の目的を損わない範囲で有機溶剤を配合することができる。有機溶剤としては、沸点が約60～150℃のものが塗布性能の上で好適に用いることができる。具体的な例としては、イソプロピルアルコール、n-プロピルアルコール、イソブチルアルコールなどのアルコール類、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルカルビトールなどのエーテルアルコール類、酢酸エチル、酢酸ブチルなどの酢酸エステル系溶剤、トルエン、キシレンなどの芳香族溶媒などが上げられる。これらは単独でも用いられるし、2種以上混合して配合することもできる。

【0020】本発明の組成物には、必要に応じて、重合禁止剤、レベリング剤、増粘剤、着色防止剤、紫外線吸収剤、シランカップリング剤、帯電防止剤、接着付与剤などを添加してもよい。本発明における組成物は適宜溶液濃度を調整し、所定の基板に塗布した後、主として、光架橋するものであるが、塗布手段としては、浸漬塗り、ナイフ塗り、スプレー塗り、流し塗り、スピニングコート、ロールコート、カーテンコート、スリットダイコート、クラビコートなどの通常行われている塗布方法を適宜適用できる。

【0021】本発明ハードコート膜を適用する物品としては、透明基板が好ましい。透明であれば、ガラス基板であっても、プラスチック基板であっても、特に限定されることなく用いられる。

【0022】透明基板を例示すると、ガラス、ポリメチルメタクリレートおよびその共重合体、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート（“CR-39”）、ポリカーボネート、ポリエステルカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリ1,4-シクロヘキサジメチレンテレフタレート、ポリスチレン、スチレン/マレイン酸樹脂、スチレン/アクリロニトリル共重合体、ポ

リクロロスチレン、ポリ塩化ビニリデン、ポリエーテルサルフォフン、ポリアリレート（Ｕポリマー）シートなどが上げられる。中でも、屈折率が1.55以上であるポリカーボネート、ポリエステルカーボネート、ポリエチレンテレフタレ、ポリ1,4-シクロヘキサジメチレンテレフタレート、ポリスチレン、スチレン／マレイン酸樹脂、スチレン／アクリロニトリル共重合体、ポリクロロスチレンポリ塩化ビニリデン、ポリエーテルサルフォフン、ポリアリレート（Ｕポリマー）などは最も好ましく本発明に用いられる。

【0023】本発明のハードコートを被覆した物品は、高屈折率、かつ耐摩耗性、透明性、耐薬品性などに優れることから、透明性を要求されるプラスチックシート、プラスチックフィルムなどとして好適に用いられ、特に、光学材料として利用することができる。さらには、陰極線管、フラットディスプレイ（レーザーディスプレイ、フォトクロミックディスプレイ、エレクトロクロミックディスプレイ、液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイ、発光ダイオードディスプレイ、エレクトロルミネセントパネルなどの各種ディスプレイの前面板あるいはこれらの入力用装置部品としても利用される。その他、カバーケースなどの前面カバー、光学用レンズ、眼鏡用レンズ、ウインドウシールドトリ、ライトカバー、ヘルメットシールドなどに広く利用される。また、高屈折率の被覆物品は光学材料として利用する場合、反射防止の点から表層に、低屈折率の被覆硬化物を設けることも好ましい。

【0024】以下、本発明の実施例を上げるが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0025】

【実施例】

実施例1

A成分としてペンタエリスリトールトリアクリレート70重量部、光重合開始剤として1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン1重量部、2-メチル-4'-メチルチオ-2-モリホリノプロピオフェノン2重量部を添加して、攪拌、溶解した。次いで酸化アンチモン30重量部（30%メタノールゾル溶液）を配合した。シリコン系界面活性剤0.5重量部、ついで酢酸ブチル20重量部を添加して塗布液を調製した。

【0026】（2）被覆物品の作成

調製した塗布液を浸漬法にて1.0mm厚のポリカーボネート基板に塗布して、2分間放置して、次いで70℃にて5分間乾燥して溶媒を除去した。空気雰囲気中で1kwの高圧水銀灯2灯にて2000mj/cm<sup>2</sup>照射して、光架橋を行った。

【0027】（3）被覆物品の評価

被覆物品を次の項目、方法に従い評価した。結果を表1に記載した。

【0028】（イ）被覆物品の膜厚 表面粗さ計（SE 50

—330小坂研究所製）にて測定した。

【0029】（ロ）接着強さ

1mm間隔の100個の碁盤目を設け、セロテープでの90度剥離における碁盤目の剥離個数で判定した。

【0030】（ハ）屈折率 位相差測定法（エリプソメトリー）にて測定した。

【0031】（ニ）耐擦傷性 1kg加重下で消しゴム（LION NO50）で膜表面を20往復擦傷後その表面のキズの有無を目視観察した。評価基準は次の通りとした。

【0032】○；全くキズがつかない

△；若干キズがつく

×；キズが多くつく、または塗膜が剥離する

（ホ）干渉縞 ツイン蛍光灯の反射にて目視判定を行い、干渉縞の大小で判断した。

【0033】実施例2

A成分としてペンタエリスリトールトリアクリレート40重量部、B成分としてフェノキシエチルアクリレート30重量部とした点を変更した以外は、実施例1と同様にして被覆物品を得た。評価結果を表1に示した。

【0034】実施例3

A成分としてペンタエリスリトールトリアクリレート30重量部、B成分として酸化錫70重量部（30%燐ドープ酸化錫ベンジルアルコールゾル）、光重合開始剤として2-メチル-4'-メチルチオ-2-モリホリノプロピオフェノン1.5重量部添加した点を変更した以外は、実施例1と同様にして被覆物品を得た。評価結果を表1に示した。

【0035】実施例4

30 B成分としてITO70重量部（30%酸化錫ドープITOベンジルアルコールゾル）を用いた点を除いては実施例3と同様にして被覆物品を得た。評価結果を表1に示した。

【0036】実施例5

実施例1で得られたハードコート膜上に、実施例3と同様の被膜を、1/2λの光学膜厚で設けた。密着性は良好であった。さらに、低屈折率パーフルオロポリエーテルのアモルファスフッ素樹脂（“サイトップ”、旭硝子（株）製）2%液を、1/4の光学膜厚で表層に塗布した。表面反射率（入射角12°の正反射治具を用い、分光光度計により波長550nmの片面反射率を測定した）は0.5%であり、良好な反射防止機能を有することを確認した。

【0037】比較例1

実施例1のB成分を添加しない他は、実施例1と同様の方法にて被覆物品を得た。評価結果を表1に記載した。

【0038】比較例2

実施例3においてA成分を添加しない他は、実施例3と同様の方法により被覆物品を得た。評価結果を表1に記載した。

【0039】

【発明の効果】本発明のハードコート膜は、以下の効果を有する。

【0040】(1) 屈折率が高く、かつ耐摩擦特性に優れる。

【0041】(2) 屈折率が同程度の基板に塗布した場合、反射干渉縞が生じず、光学用途に好適に用いられる。

【0042】(3) 光硬化により、短時間で架橋が可能であり、生産性に優れる。